

Method of producing PuO₂/UO₂-nuclear fuels

Patent number: FR2403628

Publication date: 1979-04-13

Inventor:

Applicant: ALKEM GMBH (DE)

Classification:

- international: G21C3/62; G21C3/42; (IPC1-7): G21C3/62

- european: G21C3/62B

Application number: FR19780026600 19780915

Priority number(s): DE19772741820 19770916; DE19782833054 19780727

Also published as:

US4247495 (A1)
JP54053798 (A)
GB2004256 (A)
ES473401 (A)
SE7809424 (L)

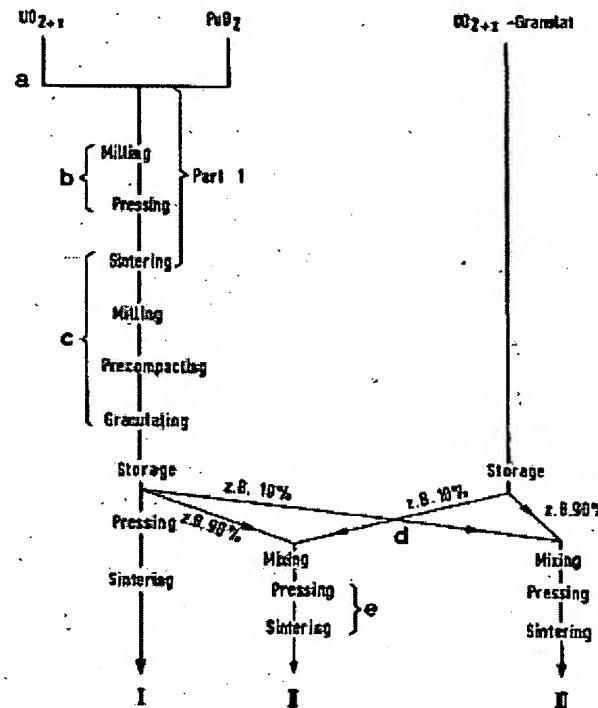
[more >>](#)

[Report a data error](#) [he](#)

Abstract not available for FR2403628

Abstract of corresponding document: **US4247495**

Production of UO₂ nuclear fuel pellets containing PuO₂ in set amounts, which pellets are soluble in nitric acid and suitable for reprocessing without the aid of a special additive. Uranium oxide powder is mixed with 15 to 50% by weight of the mixture of plutonium oxide powder; the mixture milled and pressed into pellets. The pellets are sintered, comminuted, pressed to form pellets and the pellets comminuted to free-flowing granules. The free-flowing granules are mixed with UO₂ granules to obtain a desired UO₂/PuO₂ ratio, and the mixture pressed into pellets and sintered to form UO₂ nuclear fuel pellets containing PuO₂ soluble in nitric acid.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 403 628

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 78 26600

(54) Procédé de fabrication de combustibles nucléaires PuO₂/UO₂.

(51) Classification internationale (Int. Cl.²). G 21 C 3/62.

(22) Date de dépôt 15 septembre 1978, à 15 h 57 mn.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée en République Fédérale d'Allemagne le 16 septembre 1977, n. P 27 41 820.8 et demande de brevet additionnel déposée le 27 juillet 1978, n. P 28 33 054.3 au nom de la demanderesse.*

(41) Date de la mise à la disposition du public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 15 du 13-4-1979.

(71) Déposant : Société dite : ALKEM G.M.B.H., résidant en République Fédérale d'Allemagne.

(72) Invention de :

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : A. Casalonga, 8, avenue Percier, 75008 Paris.

La présente invention se rapporte à un procédé de fabrication de combustibles nucléaires UO_2 contenant du PuO_2 en quantités établies, qui sont solubles dans l'acide nitrique, procédé qui est caractérisé par les stades suivants :

- 5 a) mélange d'oxyde d'uranium (UO_{2+x}) et de dioxyde de plutonium (PuO_2) en poudre, la proportion de PuO_2 s'élevant à 15 - 50 % en poids.
- 10 b) Préparation d'un granulat d'oxydes mixtes par broyage à boulets et pressage en granulats.
- 10 c) Frittage de ces granulats et nouveau broyage à boulets, de préférence en des granulométries primaires inférieures à 2 μm .
- 15 d) Mélange de ce granulat avec un granulat de UO_2 pour l'établissement du rapport UO_2/PuO_2 désiré.
- 15 e) Traitement ultérieur de ce mélange en tablettes, etc.. de combustible nucléaire par des méthodes connues en elles-mêmes.

Il importe ici que le produit du procédé selon le stade c) - granulat d'oxydes mixtes à haute teneur en PuO_2 - puisse être entre temps entreposé jusqu'au traitement ultérieur en tablettes de combustible nucléaire de teneur désirée en Pu. Au cours de l'épreuve du procédé il s'est avéré qu'il est possible de modifier dans une faible mesure les premiers stades et qu'il est particulièrement favorable pour l'obtention de résultats reproductibles et sûrs de régler conformément à l'invention le granulat de UO_2 à ajouter au stade d) en ce qui regarde la densité, la forme de grain et l'aptitude au frittage en fonction du granulat UO_2/PuO_2 du stade c).

Pour l'illustration de cet élément additionnel à l'invention, il faut en revenir encore une fois au complexe du problème global.

A côté de l'uranium 235, on sait que le plutonium, récupérable à partir des éléments de combustion consommés, est aussi fissile avec production d'énergie. Sa valeur d'exploitation la plus élevée est expérimentée dans les réacteurs dits surrégénérateurs dans lesquels sur un certain laps de temps (temps de doublement) il se produit plus de plutonium que ce que le réacteur lui-même consomme. Mais, également dans les réacteurs dits thermiques, le plutonium peut être consumé à l'état de

dioxyde en mélange avec du dioxyde d'uranium avec production d'énergie. A cet effet, il est mélangé selon divers procédés avec de l'uranium à l'état d'oxyde et de même employé sous diverses formes comme combustible nucléaire.

5 Mais le traitement ultérieur de ces combustibles nucléaires pour la récupération du plutonium, en particulier du plutonium obtenu par régénération, se heurte à des difficultés lorsque le dioxyde de plutonium ne se présente pas en solution solide avec le dioxyde d'uranium à l'état de cristal mixte, parce
10 qu'alors une solution la plus complète possible, nécessaire pour le but du traitement, du dioxyde de plutonium dans le solvant HNO_3 prévu pour le combustible UO_2 , n'est pas possible. La chose n'est possible qu'en ajoutant des additifs, surtout des additifs contenant de l'acide fluorhydrique ou des ions fluorure ou autres
15 ions dissolvants. En égard à l'action corrosive de l'ion fluorure ou de l'acide fluorhydrique ou aussi des autres ions dissolvants sur les parties de l'installation, de même en particulier qu'à l'action négative de l'addition d'ions fluorure dans la vitrification des produits résiduaires provenant du retraitement, on est
20 forcé de les écarter du processus.

On connaît en principe une série de procédés avec lesquels on peut produire des cristaux mixtes homogènes et du combustible nucléaire dioxyde d'uranium-plutonium soluble. Il en est ainsi par exemple de la fusion des oxydes UO_2 et, PuO_2 , la précipitation commune de composés différents ou identiques de l'uranium et du plutonium, de même que le broyage intime des deux composants oxydés, comme décrit par exemple dans la demande de brevet de la République Fédérale d'Allemagne acceptée et publiée n° 1.571 343.

Toutefois, les procédés connus jusqu'ici sont ou bien
30 trop compliqués et coûteux, comme par exemple la fusion commune du dioxyde d'uranium et du dioxyde de plutonium à plus de 2000°C , ou bien le procédé n'est que difficilement contrôlable et exige surtout la présence d'une solution aqueuse de l'uranium et du plutonium, ce qui n'est pas très simple. En outre, tant dans la
35 plupart des procédés de précipitation commune qu'également dans les procédés connus jusqu'ici de broyage à sec, les résidus insolubles dans l'acide nitrique ne sont pas dans tous les cas suffisamment faibles pour pouvoir garantir avec une sécurité élevée le retraitement des combustibles consumés sans des additions.

d'ions fluorure ou sans l'application d'autres mesures. Le point de vue du retraitement joue toutefois pour l'avenir de la technique du réacteur nucléaire un rôle déterminant.

Des expériences ont montré que par exemple dans la fabrication d'oxydes mixtes à 75 % de UO_{2+x} en poudre et à 25 % de PuO_2 en poudre, qui ont été mélangés par broyage à boulets pendant plusieurs heures, il a été trouvé, après le frittage des poudres pressées en pastilles (pellets) à 1700°C pendant plus de 4 heures, une fraction insoluble de plutonium d'environ 3 % par rapport à la fraction de plutonium employée. En raison de cette découverte on peut admettre comme certain que le combustible nucléaire préparé selon ladite demande de brevet n° 1 571 343, colonne 3, lignes 18 à 23, n'a pas non plus une solubilité suffisante vu qu'ici on ne fait qu'une fois un broyage et un frittage.

Comme cela ressort de la littérature (par exemple rapport de l'Oak Ridge National Laboratory N°ORNL/TM-5909), les résultats d'essais de solubilité d'oxydes mixtes non irradiés, qui ont été préparés par précipitation commune de diuranate d'ammonium et d'hydroxyde de plutonium et reconversion en tablettes de combustible nucléaire, varient entre 0,1 et 1 % (fraction de plutonium non dissous par rapport au plutonium mis en jeu).

A cette occasion, il a été établi dans différentes recherches que dans le résidu insoluble il existe une phase contenant à côté du plutonium également de l'uranium. Ces résultats de la recherche montrent que d'un côté une interdiffusion des deux composés d'uranium et de plutonium a eu lieu, à savoir qu'on n'a plus affaire à du dioxyde de plutonium pur, et que d'un autre côté il existe une limite inférieure dans la série des compositions possibles du dioxyde d'uranium et du plutonium au-dessus de laquelle même des cristaux mixtes parfaitement homogènes de dioxyde d'uranium et de plutonium sont insolubles. Sur la base des résultats connus actuellement on peut admettre que cette limite inférieure se présente pour une composition d'environ 50 % de dioxyde d'uranium et d'environ 50 % de dioxyde de plutonium.

A cet égard on signalera qu'en cas de combustibles d'oxydes mixtes irradiés en réacteur, au cours de l'essai dit de post-irradiation, il a été trouvé que pendant l'irradiation il s'est produit dans une certaine mesure un démélange du dioxyde d'uranium et de plutonium, avec existence d'une influence privilégiée

dans les gradients de température et de stoechiométrie. Ceci peut conduire à ce que dans des zones déterminées du barreau de combustible il y ait après l'irradiation une concentration plus élevée en plutonium qu'avant l'irradiation. Si l'on tient compte 5 des résultats expérimentaux mentionnés plus haut, on doit s'attendre à ce que dans le cas de combustibles d'oxydes mixtes de teneur en plutonium plus élevée que 50 %, des combustibles solubles avant irradiation présentent après emploi dans le réacteur des fractions insolubles dans certaines régions.

10 Il existe donc le problème de trouver un procédé de fabrication de tablettes de combustible en oxydes mixtes :

- qui au moyen de procédés à sec (matières de départ UO_{2+x} et PuO_2 ou des mélanges de ceux-ci) conduit à un combustible d'oxydes mixtes soluble dans l'acide nitrique,
- 15 - qui conduit à un combustible d'oxydes mixtes dont la solubilité avec 95 % de certitude sur la base des valeurs mesurées est de 99 % par rapport à la fraction plutonium,
- qui permet d'une manière simple et rationnelle de fabriquer des combustibles d'oxydes mixtes avec des teneurs en dioxyde 20 de plutonium différemment réglables.

La solution de ce problème consiste en un procédé qui se déroule conformément au schéma représenté dans la figure du dessin ci-annexé.

Dans la première ligne de ce schéma sont désignées les 25 matières premières avec leurs formules chimiques. Sur le côté gauche sont représentés les stades opératoires a), b) et c) ; ceux-ci conduisent à un produit intermédiaire qui est soumis à un entreposage. Le traitement ultérieur de ce produit intermédiaire par pressage et frittage conduit au produit I, qui présente 30 la proportion la plus élevée en PuO_2 . Un mélange du produit intermédiaire en provenance du stade opératoire c) avec du granulat de UO_2 est prévu dans le stade opératoire d), et dans cette obtention deux rapports de mélange différents sont admis. Ceci pour montrer qu'à l'aide de ce stade opératoire d) pratiquement 35 toute spécification de combustible souhaitée quant à la teneur en plutonium peut être réalisée à court terme et sans grande dépense technique. Selon les rapports de mélange différents on obtient alors les produits II et III.

Les stades opératoires repris sous la désignation de 40 partie I correspondent à l'état de la technique, cf. demande

de brevet allemand 1 571 343 déjà citée, mais l'objectif conforme à l'invention de la solubilité complète dans l'acide nitrique n'y est toutefois pas mentionnée. L'exemple 1 qui suit montre que la solubilité de la fraction plutonium pouvant être atteinte avec ces stades opératoires pour l'objectif qui est à la base de cette invention, n'est pas encore suffisante.

Exemple 1

De l'oxyde d'uranium (UO_{2+x}) en une proportion d'environ 75 % et du dioxyde de plutonium en une proportion d'environ 25 % sont mélangés entre eux dans un mélangeur puis broyés ensemble dans un broyeur à boulets. Après une durée de broyage de 4 heures on retire la poudre du broyeur puis sans soin particulier quant à la forme de la poudre comprimée ou à la densité de matière, on comprime dans le but d'obtenir un matériau bien transportable ayant le degré de densification le plus élevé possible en vue d'un contact le plus intime possible des divers grains de UO_2 et de PuO_2 . Les valeurs courantes s'étaisent entre 5,0 - 6,0 g/cm³; toutefois, suivant la nature de la poudre, on peut aussi atteindre d'autres valeurs de la densité.

Ces tablettes ou également des débris de celles-ci sont frittés dans un four de frittage en atmosphère réductrice (mélange de gaz inert/hydrogène) à des températures de 1700°C. Le temps de maintien aux températures de frittage s'élève à environ 4 heures.

Les valeurs pouvant être atteintes avec cette conduite opératoire quant à la stoechiométrie, la densité et la solubilité de la fraction plutonium sont indiquées au tableau suivant :

Tableau I

	Broyage 1	Pressage 1	Frittage 1
Stoechiométrie	2,12	-	1,97
Densité	-	5,9 g/cm ³	10,2 g/cm ³
Solubilité de la fraction Pu	2,6 %	-	97,1 %

Par ceci on voit que la solubilité de la fraction plutonium ne s'élève qu'à 97,1 %.

Pour l'accomplissement de la présente invention on a alors poursuivi le procédé. Après le processus de frittage cité, la matière calcinée est broyée à une granulométrie inférieure à 1 mm. La matière broyée est introduite dans un broyeur à boulets et de nouveau broyée pendant 6 heures jusqu'à une granulométrie primaire inférieure à 2 μm . Après le broyage la poudre est pré-compactée dans une presse ; contrairement aux presses citées en premier lieu, il faut un pressage soigné à des densités crues aussi uniformes que possible. Les corps moulés pressés sont ensuite concassés en un granulat qui ruisselle bien. Ce granulat qui ruisselle bien à la suite de cela est moulé en tablettes de combustible nucléaire qui ont à satisfaire à certaines exigences comme la densité des tablettes, la hauteur, des formes d'exécution spéciales (par exemple une dépression sur les deux côtés frontaux). Les articles dits crus, sont ensuite frittés dans un second processus de frittage dans lequel on prévoit de nouveau 1700°C comme température maximale et un temps de séjour de 4 heures et un mélange gaz inerte-hydrogène.

Les résultats de la continuation conforme à l'invention de ce procédé sont repris dans le tableau II suivant :

Tableau II

	Broyage 2	Pressage 2	Frittage 2
25 Stoechiométrie	2,06	-	1,96
Densité	-	7,9 g/cm ³	10,6 g/cm ³
Solubilité de la fraction Pu	97,1 %	-	99,8 %

30 Il ressort de celui-ci que désormais la solubilité de la fraction plutonium s'élève à 99,8 %. Cette conduite opératoire correspond au produit I.

Dans le procédé cité dans la demande de brevet 1 571 343 précitée, dans lequel sans référence aux essais proposés ici pour 35 la solubilité de la fraction oxyde de plutonium on exécute de même un nouveau broyage et un frittage de mélanges pulvérulents déjà broyés et frittés, on ajoute de la poudre dite vierge de U_3O_x et de PuO_2 . On ne dit rien sur la solubilité du combustible nucléaire préparé par ce procédé ; toutefois, en raison de l'adjonction

nécessaire selon le procédé de poudres vierges (poudres brutes), elle doit être plus faible que selon la présente invention.

Des essais personnels ont montré que dans un combustible nucléaire qui se compose d'environ 40 % de matière déjà frittée et broyée et de 42 % de UO_{2+x} vierge et environ 18 % de PuO_2 vierge, on ne peut atteindre qu'une solubilité maximale d'environ 72 % par rapport à la fraction plutonium existant en tout dans le combustible nucléaire.

Le procédé conforme à l'invention par contre non seulement offre l'avantage de la solubilité pratiquement complète de la fraction plutonium mais aussi celui de la fabrication non compliquée de spécifications de combustible nucléaire pratiquement quelconque à l'aide de l'entreposage du produit intermédiaire préparé dans le stade opératoire c).

L'exemple 2 qui suit illustre la chose.

Exemple 2

Du dioxyde d'uranium et du dioxyde de plutonium sont, de la même manière et dans les mêmes conditions qu'indiquées à l'exemple 1, mélangés, broyés, pressés, frittés, de nouveau broyés, précompactés et granulés. Le granulat est homogénéisé dans un lot et mis à l'entreposage. Sur des prises d'essai représentatives en exécute des analyses dans le but d'établir toutes les données nécessaires en vue du traitement ultérieur comme le vecteur d'isotopes de plutonium, la teneur en plutonium, le vecteur en isotopes d'uranium, la teneur en uranium, la densité en vrac, l'aptitude au frittage, etc.

En même temps que ceci on prépare dans une installation de traitement de UO_2 un granulat de UO_2 avec des données de poudre exactement spécifiées comme la densité du granulat, la forme de grain du granulat, l'aptitude au frittage du granulat, la teneur en uranium et le vecteur d'isotopes de l'uranium et il est livré. Les exigences relatives au granulat s'établissent essentiellement d'après les exigences qui sont imposées au granulat UO_2/PuO_2 . On est ainsi assuré que les deux granulats se mélangent, se pressent et se frottent bien ensemble.

Pour la fabrication d'un combustible d'oxydes mixtes par exemple pour une centrale nucléaire thermique, on pèse 17,5 % du granulat UO_2/PuO_2 et 82,5 % du granulat UO_2 et on les mélange

ensemble. Après mélange a lieu encore une fois un contrôle de la teneur en matière fissile Pu/U+Pu prévue et réglée. A la suite de cela les pièces crues de forme et dimension spécifiées sont pressées et frittées.

5 Les données mesurées sur le produit sont rassemblées dans le tableau 3 suivant.

Tableau III

	Granulat de UO_2	Granulat de UO_2/PuO_2 après le stade opératoire c)	Pastilles de combustible nucléaire	
10				
densité	6,5 g/cm ³	7,0 g/cm ³	10,4 g/cm ³	
15	teneur en Pu " en U Stoechiométrie	- 87,8% en poids 2,05	22,0 % en poids 66,0 % 2,10	3,9 % en poids 84,3 % 1,98
20	grosseur, granulométrie moyenne	$\bar{x}_{50} = 180 \mu\text{m}$	$\bar{x}_{50} = 180 \mu\text{m}$	-
25	solubilité	100 %	97,1 %	99,8 %

Le produit final, qui d'après le schéma dans la figure d'accompagnement tombe dans le groupe de produits II/III, présente donc de même une solubilité de la fraction plutonium dans l'acide nitrique de 99,8 % .

Les deux exemples donnés sont cités uniquement en guise d'une meilleure illustration ; les données qui y figurent comme la température de frittage, le temps de séjour à la température de frittage, les pourcentages de Pu, etc.. ne sont pas limitatives.

Ainsi, d'autres températures que 1700°C sont également possibles par exemple, bien qu'une température inférieure à 1400°C ne soit pas admise parce qu'alors les processus de diffusion se déroulent trop lentement. Une température de 1800°C constitue actuellement une limite supérieure pour les possibilités techniques offertes dans la construction d'un four. Comme atmosphère de frittage on peut penser aussi à d'autres mélanges gazeux que des mélanges gaz inerte/hydrogène, bien que, dans l'état actuel de la technique, ceux-ci sont à préconiser parce

que des fours de type de construction plus grands pour des températures de 1700°C sont le plus souvent établis de telle sorte qu'ils ne peuvent opérer qu'en atmosphère réductrice. Pour des raisons de sécurité (explosion de gaz détonant), l'hydrogène prévu le plus souvent pour des buts de réduction est à diluer avec le gaz inerte.

A cet égard on signalera encore que la proportion maximale de plutonium dans le produit intermédiaire du stade opératoire c) doit être plus petite que 50 % parce qu'autrement le risque d'un enrichissement local en plutonium par les processus de démélange mentionnés au début de l'uranium et du plutojum et partant d'une insolubilité partielle du plutonium lors du traitement ultérieur, peut se présenter.

Pour terminer on rappellera encore une fois les avantages essentiels du procédé conforme à l'invention : conduite opératoire simple parce que la teneur en matière fissile n'est établie que peu de temps avant le pressage des tablettes de combustible nucléaire par pesée des proportions calculées d'avance du produit intermédiaire selon le stade c) et du granulat de UO₂. Il en résulte en outre qu'il ne faut pas de précautions particulières pour le nettoyage des broyeurs dans le cas d'une modification de la teneur en matière fissile spécifiée.

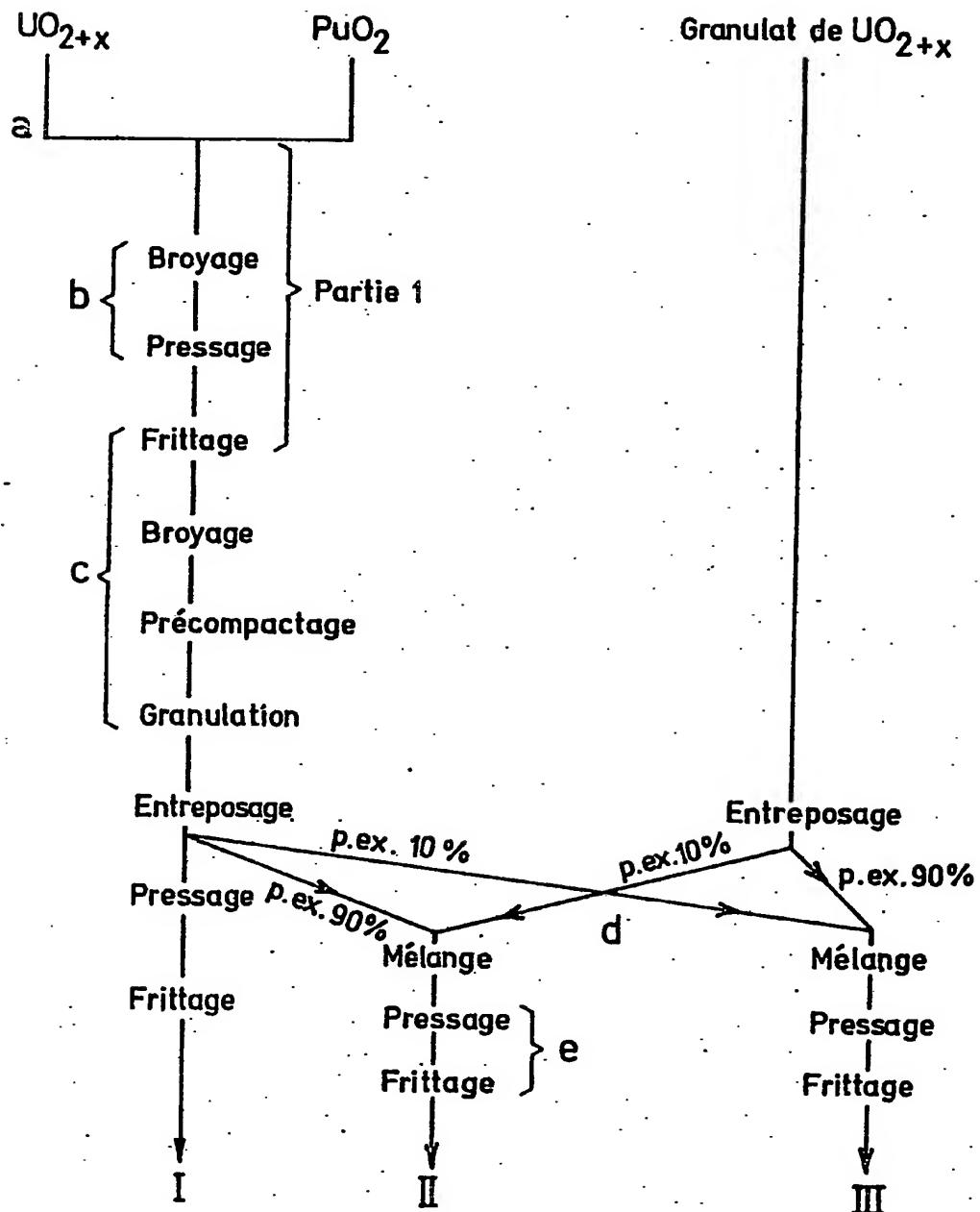
Le traitement des matières premières est uniforme, aussi bien pour les combustibles nucléaires d'oxydes mixtes, pour des centrales nucléaires thermiques que pour des combustibles nucléaires d'oxydes mixtes destinés à des réacteurs rapides, en particulier à des sur-régénérateurs.

Les parties essentielles du procédé dans son ensemble, à savoir les stades opératoires a), b) et c), n'ont pas besoin d'être exécutées avec la quantité totale de combustible nucléaire d'oxydes mixtes, d'où seule cette portion doit être traitée dans des conditions de boîte à gants. Lorsque par exemple on doit fabriquer un combustible nucléaire pour centrales nucléaires thermiques, ceci ne correspond qu'à environ 10 à 15 % de la quantité totale de combustible.

Le retraitement du combustible nucléaire est simplifié parce qu'à côté de la fraction uranium la fraction plutonium est elle aussi pratiquement complètement soluble dans l'acide nitrique et sans additifs quelconques.

R E V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de fabrication de combustibles nucléaires de UO_2 contenant du PuO_2 en quantités définies, qui sont ~~se~~-lubles dans l'acide nitrique, caractérisé par les stades suivants :
 - a) mélange d'oxyde d'uranium (UO_{2+x}) et de dioxyde de plutonium (PuO_2) en poudre, la fraction PuO_2 représentant 15 à 50 % en poids;
 - b) préparation d'un granulat d'oxydes mixtes par broyage à boulets et pressage en granulats ;
 - c) frittage de ces granulats et nouveau broyage à boulets - de préférence à des granulométries primaires inférieures à $2\mu m$ - pressage et granulation;
 - d) mélange de ce granulat avec un granulat de UO_2 pour l'obtention du rapport UO_2/PuO_2 souhaité;
 - e) conversion ultérieure de ce mélange en tablettes de combustible nucléaire, etc... par des procédés connus en eux-mêmes.
2. Procédé selon la revendication 1 , caractérisé en ce que le produit du procédé selon le stade c) - granulat d'oxydes mixtes - jusqu'à tout autre post-traitement en tablettes de combustible nucléaire à teneur en plutonium désirée et éventuellement différente, est entreposé entre temps.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2 , caractérisé en ce que le granulat de UO_2 à introduire conformément au stade d) est ajusté en ce qui concerne la densité, la forme de grain et la capacité de frittage en rapport avec le granulat UO_2/PuO_2 selon le stade c).
4. Procédé selon la revendication 1 , caractérisé en ce que la fraction de PuO_2 est réglée pour que le produit intermédiaire engendré selon le stade c) convienne directement pour la fabrication de corps combustibles nucléaires pour réacteurs nucléaires rapides.



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.